

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Patentschrift  
⑯ DE 195 07 416 C 1

⑯ Int. Cl. 8:  
C 08 L 83/06

C 08 K 5/521  
C 08 K 5/56  
C 08 K 5/54  
C 08 K 3/28  
C 08 J 3/24  
C 09 J 183/06  
C 09 D 183/06  
C 09 K 3/10

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:  
Friebe, Robert, Dipl.-Chem. Dr., 51373 Leverkusen,  
DE; Weber, Wilhelm, Dipl.-Chem. Dr., 51373  
Leverkusen, DE; Sockel, Karl-Heinz, 51373  
Leverkusen, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 43 02 393 A1

⑯ Kondensationsvernetzende Polysiloxanmassen, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung

⑯ Die vorliegende Erfindung betrifft kondensationsvernetzende Polysiloxanmassen, enthaltend mindestens ein vernetzungsfähiges Polysiloxan, mindestens einen basischen Füllstoff, mindestens eine Phosphorverbindung, mindestens einen Alkoxysilanvernetzer, mindestens eine metallorganische Verbindung und gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

DE 195 07 416 C 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft kondensationsvernetzende Polysiloxanmassen, enthaltend mindestens ein vernetzungsfähiges Polysiloxan, mindestens einen basischen Füllstoff, mindestens eine Phosphorverbindung, mindestens einen Alkoxysilanvernetzer, mindestens eine metallorganische Verbindung und gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

Die erfundungsgemäßen Polysiloxanmassen, im folgenden RTV-1 (Raumtemperatur vulkanisierende 1 Komponenten) Alkoxysysteme genannt, sind unter Ausschluß von Feuchtigkeit lagerfähige Massen, die unter Zutritt von Luftfeuchtigkeit und unter Abspaltung von Alkoholen zu Elastomeren aushärten.

10 Produkte dieser Art wurden schon vor langer Zeit beschrieben und sind für den Einsatz als Dichtstoffe im Markt etabliert. Aus US 3 294 739, und US 3 161 614 ist die Herstellung solcher Massen aus OH- oder Alkoxylgruppen endkondensierten Polysiloxanen, gegebenenfalls unreaktiven Polysiloxanweichmachern, Alkoxysilanvernetzern, Katalysatoren, Füllstoffen und gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen, bekannt.

Durch die Verwendung von Füllstoffen können die Materialkosten von RTV-1 Massen deutlich gesenkt werden. Die Füllstoffe dienen aber nicht nur zur Verbilligung der Massen, sondern beeinflussen maßgeblich die Eigenschaften der RTV-1 Alkoxysysteme. Die Konzentration und die Zusammensetzung der verwendeten Füllstoffe ist entscheidend für die rheologischen Eigenschaften der unvulkanisierten Massen, wie Standfestigkeit und Fließverhalten. Weiterhin sind sie wesentlich für die mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Vulkanisate, wie Reißfestigkeit, Bruchdehnung und Elastizitätsmodul. Für RTV-1 Massen werden als Füllstoffe beispielsweise sehr häufig Kreiden verwendet. Gemahlene Naturkreide wird in der Regel zusammen mit pyrogener Kieselsäure eingesetzt. Die Kieselsäure ist in dieser Kombination erforderlich, wenn standfeste Massen erhalten werden sollen. Als Alternative können gefällte Kreiden verwendet werden. Diese Kreiden können ebenfalls mit Kieselsäure und auch mit Naturkreide kombiniert werden. Sie ergeben aber bei ausreichender Konzentration auch ohne Kieselsäure genügend standfeste Massen. Diese zeichnen sich durch hohe Reißfestigkeit und Bruchdehnung sowie gute Haftung aus und sind daher für die typischen Anwendungen im RTV-1 Bereich, beispielsweise als Dichtstoffe, sehr gut geeignet.

Die Verwendung von Füllstoffen in RTV-1 Massen, insbesondere beim Einsatz in höheren Konzentrationen, kann zu einem starken Viskositätsanstieg führen. Die hohe Viskosität kann Schwierigkeiten bei der Herstellung der Massen bereiten, aber auch ihre Verarbeitung beeinträchtigen. Außerdem steigt bei hohen Füllgraden der Elastizitätsmodul der ausgehärteten Dichtstoffe an und die Bruchdehnung wird verkürzt. Gerade die Verwendung gefällter Kreiden kann zu sehr hohen Elastizitätsmodulen führen, die für den Einsatz der RTV-1 Alkoxysysteme als Dichtstoffe unerwünscht sind. Ein weiterer Nachteil, der sich aus der Verwendung der Füllstoffe, beispielsweise der Kreiden und insbesondere der gefällten Kreiden, in RTV-1 Alkoxyl-Systemen ergeben kann, ist eine verminderte Lagerfähigkeit der unvulkanisierten Pasten. Lagert man RTV-1 Produkte unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und entnimmt von Zeit zu Zeit Proben, kann in Abhängigkeit von der Lagerzeit die Vernetzungsfähigkeit abnehmen. Die Massen verändern sich bis hin zum völligen Ausbleiben der Vernetzung unter Zutritt von Luftfeuchtigkeit. RTV-1 Alkoxyl Systeme weisen generell kürzere Lagerfähigkeit auf als andere RTV-1 Massen, so daß diese deswegen nur begrenzt einsetzbar sind.

40 Es sind einige Additive für verschiedene Vernetzungssysteme zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften hochgefüllter RTV-1 Polysiloxanmassen bekannt. Über den rheologischen Einfluß und die Veränderung der Einarbeitbarkeit von Füllstoffen hinaus verändern sie auch die mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate. In der Regel senken sie den Elastizitätsmodul. Durch den Zusatz solcher Hilfsstoffe können jedoch weitere wichtige Eigenschaften der Produkte beeinflußt werden. So kann beispielsweise eine Verkürzung der Lagerfähigkeit der unvulkanisierten Massen oder aber auch eine Verschlechterung der Hafteigenschaften auftreten.

45 Als geeignete Additive sind aus EP-A-314313 und EP-A-314314 Sulfonsäuren bekannt, insbesondere die Dodecylbenzolsulfonsäure bzw. ihre Salze. Diese sulfonsäurehaltigen RTV-1 Alkoxyl Systeme weisen niedrige Elastizitätsmodule der Vulkanisate auf, jedoch ist die Lagerfähigkeit der unvulkanisierten Produkte, die ohne den Zusatz der Sulfonsäure relativ gering ist, bei Zugabe der Dodecylbenzolsulfonsäure nicht verbessert.

50 In DE-A-20 07 002 werden verehrte oder veresterte Polyglykole in gefüllten kondensationsvernetzenden Polysiloxanmassen verwendet. Diese Produkte werden unter Verwendung verschiedener Silanvernetzer mit mindestens einem Stickstoffatom im Molekül hergestellt, wie z. B. Oximo-, Amino- oder Aminoxysilanvernetzern. In DE-A-26 53 499 werden Phosphorsäureester in Kombination mit den gleichen Vernetzern beschrieben. Geeignete Additive für Alkoxysysteme, die ein niedriges Elastizitätsmodul und eine gute Lagerfähigkeit aufweisen, sind nicht bekannt.

55 Es bestand also die Aufgabe, gefüllte RTV-1 Alkoxysysteme zu entwickeln, die ein niedriges Elastizitätsmodul und eine hohe Bruchdehnung besitzen und die im unvulkanisierten Zustand eine gute Lagerfähigkeit aufweisen. Zudem sollten diese über eine gute Haftung des gehärteten Materials auf vielen Substraten verfügen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die bekannten Nachteile hochgefüllter Polysiloxanmassen, die bei Raumtemperatur unter dem Zutritt von Luftfeuchtigkeit härtend und die als Spaltprodukte Alkohole freisetzen, weitestgehend behoben werden können, wenn den Massen als Additive Phosphorsäureester und/oder Polyphosphorsäureester zugesetzt werden. Durch diese Additive werden sowohl die mechanischen Vulkanisateigenschaften der RTV-1 Alkoxyl-Systeme als auch ihre Lagerfähigkeit im unvulkanisierten Zustand nachhaltig verbessert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind kondensationsvernetzende Polysiloxanmassen, enthaltend

65 a) mindestens ein vernetzungsfähiges Polysiloxan, das endständig als reaktionsfähigen Rest mindestens eine der folgenden Gruppen enthält

$-\text{O}-\text{SiR}^1\text{OH}$ ,  $-\text{O}-\text{SiR}^1(\text{OR}^2)_2$ ,  $-\text{O}-\text{Si}(\text{OR}^2)_3$ ,

wobei

R<sup>1</sup> gegebenenfalls substituierte C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkyl-, C<sub>6</sub>–C<sub>14</sub>-Aryl- oder C<sub>2</sub>–C<sub>8</sub>-Alkenylreste und  
R<sup>2</sup> gegebenenfalls substituierte lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkyl- oder C<sub>2</sub>–C<sub>8</sub>-Alkoxyalkylreste be- 5  
deuten,

und

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> innerhalb des Moleküls gleich oder verschieden sein können.

b) mindestens einen basischen Füllstoff und gegebenenfalls weitere Füllstoffe,  
c) mindestens eine Phosphorverbindung aus der Gruppe der Orthophosphorsäureester der folgenden 10  
Formel

$\text{O}=\text{P}(\text{OR}^3)_3-\text{n}(\text{OH})_n$

mit

n = 1 oder 2 und

R<sup>3</sup> = ein gegebenenfalls substituierter linearer oder verzweigter C<sub>1</sub>–C<sub>30</sub>-Alkyl-, Acyl-, C<sub>2</sub>–C<sub>30</sub>-Alkenyl-  
oder Alkoxyalkyl-, C<sub>3</sub>–C<sub>14</sub>-Cycloalkyl- oder Arylrest oder ein Triorganosilyl- oder Diorganoalkoxysilylrest,

der innerhalb des Moleküls gleich oder verschieden sein kann,

und/oder der Ester der Polyphosphorsäure,

d) mindestens ein Alkoxyilanvernetzer der Formel

$\text{R}^1\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-x}$

wobei

x = 0 und 1, und R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> innerhalb des Moleküls gleich oder verschieden sein können,

e) mindestens eine metallorganische Verbindung, und

f) gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe, wie z. B. Weichmacher, Haftmittel, Stabilisatoren, Pigmente, Fungizi-  
de u. a.

Vernetzungsfähige Polysiloxane a) im Sinne der Erfindung sind Polydiorganosiloxane, vorzugsweise Polydimethylsiloxane, wobei gegebenenfalls die Methylgruppen teilweise durch Vinyl-, Phenyl-, C<sub>2</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl- oder Halogenalkylgruppen ersetzt sein können. Die Polydimethylsiloxane sind im wesentlichen linear, können jedoch geringe Anteile an verzweigend wirkender Organosiloxeyinheiten enthalten. In einer bevorzugten Ausführungs- 35  
form der vorliegenden Erfindung besitzt das vernetzungsfähige Polysiloxan a) eine Viskosität zwischen 0,1 und 1000 Pas, vorzugsweise zwischen 10 und 500 Pas. Zudem kann das vernetzungsfähige Polydiorganosiloxan a)  
partiell durch unreaktive Reste, wie beispielsweise Trimethylsilylreste, substituiert sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die reaktionsfähigen Reste der  
Polysiloxane

$-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^1)_2\text{OH}$ -Gruppen mit

R<sup>1</sup> = gegebenenfalls substituierter C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkyl-, C<sub>6</sub>–C<sub>14</sub>-Aryl- oder C<sub>2</sub>–C<sub>8</sub>-Alkenylrest, worin R<sup>1</sup> innerhalb  
des Moleküls gleich oder verschieden sein kann.

Die basischen Füllstoffe b) sind beispielsweise gefällte oder gemahlene Kreide, Metallocide, -sulfate, -silicate, -hydroxide, -carbonate und -hydrogencarbonate. Weitere Füllstoffe sind z. B. verstärkende und nichtverstärkende  
Füllstoffe, wie z. B. pyrogene oder gefällte Kieselsäure, Ruß oder Quarznehl. Sowohl die basischen Füllstoffe  
als auch die weiteren verstärkenden oder nichtverstärkenden Füllstoffe können gegebenenfalls oberflächenmo-  
difiziert sein. Besonders bevorzugt sind als basische Füllstoffe b) gefällte oder gemahlene Kreiden. Bei Kompo-  
nente b) kann es sich auch um Gemische von Füllstoffen handeln.

Die erfindungsgemäßen Phosphorverbindungen c) sind Ester der Ortho- und Polyphosphorsäure bzw. Gemi-  
sche davon. Die Ester der Orthophosphorsäure werden durch die folgende allgemeine Formel beschrieben:

$\text{O}=\text{P}(\text{OR}^3)_3-\text{n}(\text{OH})_n$

worin

n = 1 oder 2 und

R<sup>3</sup> die Bedeutung von einem gegebenenfalls substituierten linearen oder verzweigten C<sub>1</sub>–C<sub>30</sub>-Alkyl-, Acyl-,  
C<sub>2</sub>–C<sub>30</sub>-Alkenyl- oder Alkoxyalkyl-, C<sub>3</sub>–C<sub>14</sub>-Cycloalkyl- oder Arylrest oder ein Triorganosilyl- oder Diorgano-  
alkoxysilylrest hat, und R<sup>3</sup> innerhalb des Moleküls gleich oder verschieden sein kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Phosphorverbindung c) ein Ester  
der Orthophosphorsäure mit mindestens einem gegebenenfalls substituierten linearen oder verzweigten  
C<sub>4</sub>–C<sub>30</sub>-Alkylrest R<sup>3</sup>.

Beispiele für erfindungsgemäße Phosphorsäureester c) sind primäre und sekundäre Ester der Orthophosphor-  
säure sowie deren Gemische, wie Di-(2-ethylhexyl)-phosphat, Dihexadecylphosphat, Diisooctylphosphat, Mo-  
no-isodecylphosphat und Mono-(2-ethylhexyl)-phosphat.

Komponente c) kann ebenfalls ein Ester von Polyphosphorsäure oder ein Gemisch aus mehreren Poly-  
phosphorsäureestern sein. Geeignet sind ebenfalls Salze der Ortho- und Polyphosphorsäureester, wie z. B.

## Alkalimetallsalze.

Silanvernetzer d) in den erfundungsgemäßen Polysiloxanmassen sind Alkoxy silane der allgemeinen Formel



5 mit

$x = 0$  und  $1$ ,

$R^1$  gegebenenfalls substituierte  $C_1 - C_6$ -Alkyl-,  $C_6 - C_{14}$ -Aryl- oder  $C_2 - C_8$ -Alkenylreste und

10  $R^2$  gegebenenfalls substituierte  $C_1 - C_6$ -Alkyl-, lineare oder verzweigte  $C_1 - C_6$ -Alkyl- oder  $C_2 - C_6$ -Alkoxyalkyl-  
reste, wobei  $R^1$  und  $R^2$  innerhalb des Moleküls gleich oder verschieden sein können,  
oder deren Gemische.

15 Bevorzugte Alkoxy silane sind Tetraethox silan, Tetra-n-propox silan, Methyltriethox silan, Methyltrimethox silan, Methyltri-(2-methoxyethoxy)silan, Vinyltrimethox silan oder Vinyltriethox silan. Bevorzugt sind Methyl- und Vinyltrimethox silan. Komponente d) kann ebenfalls ein Teilhydrolysat der Alkoxy silanvernetzer  
sein.

15 Als metallorganische Verbindungen e) sind alle nach dem Stand der Technik in kondensationsvernetzenden Polysiloxanmassen gebräuchlichen Katalysatoren geeignet. Besonders bevorzugt sind organische Titan- und Zinnverbindungen. In Kombination mit organischen Zinnverbindungen werden bevorzugt vernetzungsfähige Polysiloxane a) mit den reaktionsfähigen Resten

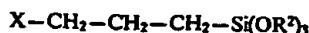


eingesetzt, wobei die Reste  $R^1$  und  $R^2$  die schon zuvor genannte Bedeutung haben. Besonders bevorzugte Zinnverbindungen sind z. B. Diorganozinn dicarboxylate, wie Dibutylzinnlaurat und Dioctylzinnmaleat sowie

25 Lösungen von Diorganozinnoxiden in Kiesel säureestern. Bevorzugte Titanverbindungen sind beispielsweise Alkyltitanate, wie Tetraisopropyltitanat, Tetrabutyltitanat und chekalierte Titanverbindungen, wie Diisobutyl-bisacetessigsäureethylester-titanat.

Zusatz- und Hilfsstoffe f) im Sinne der Erfindung sind vorzugsweise Weichmacher, Haftmittel, Pigmente und Fungizide.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Hilfsstoffe f), Siliconweichmacher, wie z. B. Polydimethylsiloxane mit Trimethylsiloxyendgruppen und einer Viskosität von 0,1 bis 5 Pas, Haftmittel, wie z. B. organofunktionelle Silane der Formeln:

35 mit  $X =$ 

40



45 und

$R^2$  in der schon zuvor genannten Bedeutung.

Die erfundungsgemäßen Siliconmassen bestehen vorzugsweise aus

100 Gew.-Teilen a),

10 bis 250 Gew.-Teilen b),

50 0,1 bis 25 Gew.-Teilen c),

1 bis 30 Gew.-Teilen d),

0,1 bis 20 Gew.-Teilen e) sowie

0 bis 240 Gew.-Teilen f).

Die Summe der Hilfs- und Zusatzstoffe f) weist dabei vorzugsweise folgende Zusammensetzung auf:

55 0-100 Gew.-Teile Weichmacher,

0-20 Gew.-Teile Haftmittel,

0-100 Gew.-Teile Pigmente,

0-20 Gew.-Teile Fungizide,

wobei die Summe aller Komponenten f) in der Mischung höchstens 240 Gew.-Teile ergibt.

60 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfundungsgemäßen Polysiloxanmassen, wonach die Komponenten a) bis f) unter Ausschluß von Feuchtigkeit vermischt werden.

Die erfundungsgemäßen Phosphorverbindungen c) werden vorzugsweise im Verlauf der Herstellung der Polysiloxanmassen in die Massen eingearbeitet. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden in einem vorgelagerten Arbeitsgang die basischen Füllstoffe b) und die Phosphorver-

65 bindung c) gegebenenfalls in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, vermischt. Als geeignete Lösungsmittel können z. B. Wasser, polare oder apolare organische Lösungsmittel, beispielsweise Alkohole und aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, Verwendung finden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem die Verwendung der erfundungsgemäßen Polysiloxanmas-

sen als Dichtstoff, Kleber oder Beschichtungsmaterial.  
Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung.

## Beispiele

5

## Allgemeine Arbeitsweise bei der Herstellung und Beurteilung der Massen

Die Herstellung der Massen erfolgte in einem 11-Planetenmischer entsprechend den im folgenden aufgeführten Beispielen. Nach Abschluß der Herstellung wurden die Massen in Kunststoffkartuschen gefüllt. Aus den verschlossenen Kartuschen wurde Material für die entsprechenden weiteren Prüfungen entnommen.

Das Vernetzungsverhalten der Polysiloxanmassen wurde auf einer Glasplatte geprüft, wozu die Pasten in einer Schichtdicke von 2 mm auf einer Fläche von 40 mal 60 mm aufgetragen wurden. Nach 24 Stunden wurde die Durchhärtung des Material bis zur Glasoberfläche geprüft.

Zur Ermittlung der mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate wurden die Pasten in 2 mm dicken Schichten ausgezogen und nach 14-tägiger Aushärtung bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit nach DIN 53 504 geprüft. Die Härte wurde nach 21 Tagen entsprechend DIN 53 505 ermittelt.

Die Lagerfähigkeit der Produkte wurde so beurteilt, daß die Pasten in einer verschlossenen Aluminiumtube bei 50°C gelagert wurden. Im Wochenabstand wurden Proben entnommen und auf Vernetzung geprüft. Waren die Proben 1 Woche nach der Entnahme einwandfrei vernetzt, so galt der Test als bestanden. Die Prüfung der Lagerfähigkeit bei 50°C ist eine bei der Dichtstoffbeurteilung gebräuchliche Methode, die es ermöglicht, in relativ kurzen Zeiträumen die Lagerfähigkeit der Produkte in der Praxis abzuschätzen.

## Beispiele 1 bis 4

In einem Planetenmischer wurden 44,0 Gew.-Teile eines Polydimethylsiloxans mit  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ -Endgruppen, 25 das eine Viskosität von 50 Pas bei 25°C besaß, mit 45,0 Gew.-Teilen einer mit Stearinsäure behandelten gefällten Kreide (spezifische Oberfläche BET 19  $\text{m}^2/\text{g}$ ) unter Zusatz verschiedener Phosphorsäureester zu einer homogenen Paste vermischt. Es fanden folgende Verbindungen Einsatz:

## Beispiel 1

30

## Di-2-ethylhexylphosphat

## Beispiel 2

35

## Mono-2-ethylhexylphosphat

## Beispiel 3

40

## Mono-isodecylphosphat

## Beispiel 4

45

1 : 1 Gemisch aus Mono- und Di-isobonylphosphat.  
Anschließend wurden 8,0 Gew.-Teile eines Polydimethylsiloxans mit  $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ -Endgruppen und 25 45 45 Gew.-Teile Methyltrimethoxysilan untergebracht und die Paste durch Zugabe von 1,0 Gew.-Teilen Diisobutyl-bis-sacetessigsäureethylester-titanat sowie 0,1 Gew.-Teilen N-Amino-ethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan vervollständigt.

Die Massen der Beispiele 1 bis 4 härteten innerhalb von 24 Stunden einwandfrei bis zur Glasplatte durch. Die weiteren Eigenschaften der Massen können Tabelle 1 entnommen werden.

50

## Vergleichsbeispiel 5

55

Der Ansatz der Beispiele 1 bis 4 wurde wiederholt, wobei auf eine Zugabe des Phosphorsäureesters verzichtet wurde. Auch diese Masse war nach 24 Stunden vollständig durchgehärtet. Die Prüfung der Lagerfähigkeit und der mechanischen Eigenschaften zeigte jedoch, daß das Produkt nur unzureichende Eigenschaften aufweist. Die Lagerfähigkeit von nur 2 Wochen bei 50°C und die schlechten mechanischen Eigenschaften wie hohe Härte, niedrige Dehnung und hoher E-Modul schränken die Einsatzmöglichkeit eines solchen Produktes aufgrund der technischen Nachteile sehr stark ein.

60

## Vergleichsbeispiel 6

65

Der Ansatz des Beispiels 5 wurde unter Zugabe von 1,5 Gew.-Teilen Dodecylbenzolsulfonsäure wiederholt. Der Dichtstoff härtete nach 24 Stunden vollständig durch. Die Lagerfähigkeit des Produktes unterscheidet sich nicht von der des Vergleichsbeispiels 5 ohne jeglichen Zusatz und ist mit nur 2 Wochen bei 50°C nicht ausreichend. Die mechanischen Eigenschaften des Vulkanisates liegen auf hohem Niveau und weisen eine hohe Bruchdehnung und einen niedrigen E-Modul auf (Tabelle 1).

Tabelle 1

Prüfergebnisse der Beispiele 1 bis 6

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Bsp.-Nr.	Gew.-Teile Phosphat	Härte Shore A	Bruch-dehnung [%]	E-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	Reißfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Lagerstabilität <sup>1)</sup> bei 50°C [Wochen]
1	1,5	28	880	0,49	2,0	4
2	1,0	17	820	0,41	1,7	10
3	1,1	23	780	0,45	1,7	10
4	1,3	23	780	0,46	1,8	10
5 <sup>2)</sup>	-	35	640	0,67	2,6	2 <sup>3)</sup>
6 <sup>2)</sup>	1,5 <sup>4)</sup>	24	930	0,44	2,0	2 <sup>3)</sup>

1) nach der angegebenen Zeit waren die Produkte noch in einwandfreiem Zustand  
 2) Vergleichsbeispiel

3) Masse härtet nach 3 Wochen nicht mehr aus. Das Produkt ist deutlich  
 geschädigt

4) Dodecylbenzolsulfonsäure

#### Patentansprüche

1. Kondensationsvernetzende Polysiloxanmassen, enthaltend

a) mindestens ein vernetzungsfähiges Polysiloxan, das endständig als reaktionsfähigen Rest mindestens eine der folgenden Gruppen enthält



wobei

R<sup>1</sup> gegebenenfalls substituierte C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkyl-, C<sub>6</sub>–C<sub>14</sub>-Aryl- oder C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>-Alkenylreste und R<sup>2</sup> gegebenenfalls substituierte lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkyl- oder C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>-Alkoxyalkylreste bedeuten, und R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> innerhalb des Moleküls gleich oder verschieden sein können,

b) mindestens einen basischen Füllstoff und gegebenenfalls weitere Füllstoffe,  
 c) mindestens eine Phosphorverbindung aus der Gruppe der Orthophosphorsäureesters der folgenden Formel



mit

a = 1 oder 2 und

R<sup>3</sup> = ein gegebenenfalls substituierter linearer oder verzweigter C<sub>1</sub>–C<sub>30</sub>-Alkyl-, Acyl-, C<sub>2</sub>–C<sub>30</sub>-Alkoxyalkylrest, der innerhalb des Moleküls gleich oder verschieden sein kann,  
 d) mindestens einen Alkoxysilanvernetzer der Formel



mit

 $x = 0$  und 1,R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> innerhalb des Moleküls gleich oder verschieden sein können,

bedeuten,

e) mindestens eine metallorganische Verbindung und

f) gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe.

5

2. Kondensationsvernetzende Polysiloxanmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das ver-  
netzungsfähige Polysiloxan a) eine Viskosität zwischen 0,1 und 1000 Pas besitzt.

10

3. Kondensationsvernetzende Polysiloxanmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeich-  
net, daß die basischen Füllstoffe b) gefällte oder gemahlene Kreiden sind.4. Kondensationsvernetzende Polysiloxanmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeich-  
net, daß die Phosphorverbindung c) ein Ester der Orthophosphorsäure mit mindestens einem gegebenen-  
falls substituierten linearen oder verzweigten C<sub>4</sub>—C<sub>30</sub>-Alkyrest R<sup>3</sup> ist.

15

5. Kondensationsvernetzende Polysiloxanmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeich-  
net, daß der Alkoxyilanvernetzer d) Tetraethoxysilan, Tetra-n-propoxysilan, Methyltriethoxysilan, Methyl-  
trimethoxysilan, Methyltri-(2-methoxyethoxy)silan, Vinyltrimethoxysilan oder Vinyltriethoxysilan ist.

15

6. Kondensationsvernetzende Polysiloxanmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,  
daß die metallorganische Verbindung e) eine organische Titan- oder Zinnverbindung ist.7. Kondensationsvernetzende Polysiloxanmassen nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Hilfsstoffe f) Weichmacher, Katalysatoren, Haftmittel, Pigmente, Fungizide sind.

20

8. Kondensationsvernetzende Polysiloxanmassen nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,  
daß diese aus

100 Gew.-Teilen a),

25

10 bis 250 Gew.-Teilen b),

0,1 bis 25 Gew.-Teilen c),

1 bis 30 Gew.-Teilen d),

0,1 bis 20 Gew.-Teilen e) sowie

0 bis 240 Gew.-Teilen f) bestehen.

9. Kondensationsvernetzende Polysiloxanmassen nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,  
daß der Hilfsstoff f) folgende Zusammensetzung aufweist:

30

0—100 Gew.-Teile Weichmacher,

0—20 Gew.-Teile Haftmittel,

0—100 Gew.-Teile Pigmente,

0—20 Gew.-Teile Fungizide,

35

wobei die Summe aller Komponenten f) in der Mischung höchstens 240 Gew.-Teile ergibt.

10. Verfahren zur Herstellung der kondensationsvernetzenden Polysiloxanmassen nach den Ansprüchen 1  
bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in einem vorgelagerten Arbeitsgang die basischen Füllstoffe b) und die  
Phosphorverbindung c), gegebenenfalls in einem Lösungsmittel gelöst, vermischt werden.

40

11. Verwendung der kondensationsvernetzenden Polysiloxanmassen nach den Ansprüchen 1 bis 9 als  
Dichtstoff, Kleber oder Beschichtungsmasse.

40

45

50

55

60

65

- Leers ite -